



## AUSLEGESCHRIFT 1 136 687

B 62208 IVb/12

ANMELDETAG: 20. APRIL 1961

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 20. SEPTEMBER 1962

## 1

Es ist bekannt, strukturell geeignete Alkylbenzolderivate, wie z. B. Xylole, Chlormethyltoluole oder Oxymethylbenzole unter energischen Oxydationsbedingungen, wie z. B. hohen Temperaturen von 140 bis 220° C und hohen Drücken von 5 bis 20 atü in die entsprechenden Carbonsäuren umzuwandeln.

Daneben hat man schon immer nach einer Möglichkeit gesucht, diese Oxydationsreaktion unter Normaldruck durchzuführen. Es ist deshalb schon vorgeschlagen worden, aromatische Carbonsäuren durch Oxydation der entsprechenden alkylsubstituierten Verbindungen mit unterchloriger Säure oder deren Salzen herzustellen, indem man geringe Mengen Mangan(IV)-oxyd in Form von Braunstein als Oxydationsbeschleuniger bzw. Katalysator zusetzt. Auf diese Weise werden jedoch keine chlorfreien Carbonsäuren erhalten.

Es wurde nun gefunden, daß die Bildung von chlorierten Nebenprodukten restlos verhindert wird, wenn man das Mangansalz in einer Menge von mindestens 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die zu oxydierende Alkylverbindung, verwendet.

Der Reaktionsmechanismus des Verfahrens besteht allem Anschein nach in einer intermediären Bildung eines Alkalichlorates, das den Sauerstoff an das Mangan überträgt, welches seinerseits neben dem Chlorat die Oxydation des Benzolderivates bewirkt. Jedenfalls läßt sich nach Abschluß der Oxydation Manganoxyd ohne Verluste aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und für neue Ansätze wiederverwenden. Die Oxydation wird mithin ausschließlich vom elementaren Chlor bestritten.

Für die praktische Durchführung des Verfahrens benötigt man nur so viel Alkali, wie notwendig ist, um das Medium eben schwach alkalisch zu halten. Man kann jedem Ansatz die notwendige Menge an Lauge im Überschuß zugeben, statt dessen aber auch dem Reaktionsgemisch bedarfsgemäß frische Lauge in kleinen Portionen zusetzen. Man kann die Laugenmenge ohne weiteres so dosieren, daß bei Abschluß der Reaktion eine nahezu neutrale Lösung vorliegt. Diese Arbeitsweise empfiehlt sich für die Isolierung des jeweiligen Oxydationsproduktes, z. B. durch Ansäuern und Ausfällen oder durch Neutralisieren und Extrahieren der jeweils erzeugten Carbonsäure.

Die Menge an im Reaktionsgemisch anwesendem Mangansalz soll etwa mindestens die Hälfte der Gewichtsmenge an Ausgangsverbindung, am besten die gleiche Gewichtsmenge oder mehr, betragen. Unter Mangansalzen werden hierbei auch die Oxyde, Hydroxyde bzw. Oxyhydrate verstanden. Man kann daher von beliebigen Mangansalzen, insbesondere belie-

Verfahren zur Herstellung  
chlorfreier, aromatischer Carbonsäuren

## Anmelder:

Bergwerksverband G. m. b. H.,  
Essen, Dortmunder Str. 151

Bernhard Jüttner, Essen,  
und Dr. Anton Benning, Essen-Heisingen,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

bigen käuflichen Braunsteinsorten ausgehen, da sich schon nach kurzer Zeit im Reaktionsgemisch ein für die Reaktion spezifisches Manganperoxyd bildet.

Wird die gleiche Reaktion ohne oder mit einer geringen Menge Mangansalz ausgeführt, so bilden sich neben den rohen Carbonsäuren kernchlorierte Carbonsäuren. Überraschenderweise wird durch einen großen Überschuß des im Reaktionsgemisch anwesenden Manganoxys die Bildung dieser unerwünschten Nebenprodukte völlig unterdrückt. Erfindungsgemäß hergestellte Säuren sind daher schneeweiß und völlig frei von Nebenprodukten.

## Beispiel 1

In ein Gemisch aus 700 Gewichtsteilen Wasser, 80 Gewichtsteilen NaOH, 7 Gewichtsteilen Mangansulfat und 13,6 Gewichtsteilen Toluylsäure werden binnen 2 Stunden bei Siedetemperatur 55 Gewichtsteile Chlor in feiner Verteilung eingeleitet. Es bildet sich im Reaktionsgemisch ein heller Niederschlag von Manganhydroxyd, der unter Braunfärbung in hydrotisches Mangandioxyd übergeht. Nach 2 Stunden läßt man erkalten und filtriert das Mangandioxyd (Hydrat) ab. Es dient dem nächsten Ansatz. Das farblose Filtrat wird mit Schwefelsäure leicht angesäuert, die ausgefallene Terephthalsäure wird abgeschleudert und getrocknet. Man erhält 14,8 Gewichtsteile Terephthalsäure (entsprechend 90% der Theorie), die völlig chlorfrei ist und eine Säurezahl von 672 besitzt.

Zum Vergleich werden 13,6 g Gewichtsteile p-Toluylsäure, wie vorstehend beschrieben, mit Chlorkalauge oxydiert, wobei jedoch nur 2 Gewichtsteile Mangandioxyd (Braunstein) zugegeben werden. Es werden 14 Gewichtsteile eines Oxydationsproduktes mit 2,1% Chlor und einer Säurezahl von 622 erhal-

ten. Die Säurezahl der reinen Terephthalsäure beträgt 672.

### Beispiel 2

Wie im Beispiel 1 wird ein Ansatz aus 850 Gewichtsteilen Wasser, 40 Gewichtsteilen NaOH, 10 Gewichtsteilen Mangandioxydhydrat eines älteren Ansatzes und 12,2 Gewichtsteilen Methylbenzylalkohol — bestehend aus 60% p- und 40% o-Verbindung — mit Chlor bei 100° C behandelt. Nach etwa 1 Stunde werden nochmals 55 Gewichtsteile NaOH zugesetzt und darauf die Chlorbehandlung 3 Stunden lang fortgesetzt. Nach Abtrennung des Mangandioxyds wird das farblose Filtrat angesäuert. Es werden 8,5 Gewichtsteile Terephthalsäure (86% der Theorie) mit einer Säurezahl von 661 erhalten.

Das Filtrat enthält 5,8 Gewichtsteile reine Phthalsäure, die durch Extraktion gewonnen werden.

### Beispiel 3

14 Gewichtsteile Chlormethyltoluol — bestehend zu 57% aus p- und zu 43% aus o-Chlormethyltoluol — werden in 1000 Gewichtsteilen Wasser, denen 40 Gewichtsteile NaOH zugegeben wurden, zum Sieden erhitzt. Die Verseifung dauert etwa 1 Stunde. Zu den in der Lösung gebildeten Methylbenzylalkoholen werden dann 70 Gewichtsteile NaOH und 15 Gewichtsteile Mangandioxyd zugegeben, woraufhin während 3 Stunden bei 100° C Chlor in feiner Verteilung in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird. Nach Beendigung der Oxydation wird Mangandioxyd abfiltriert, das Filtrat angesäuert, der Niederschlag abgeschleudert und getrocknet. Man erhält 8 Gewichtsteile Terephthalsäure (85% der Theorie), Säurezahl 669.

Im Filtrat der abgetrennten Terephthalsäure verbliebene o-Phthalsäure wird durch Einengen gewonnen. Man erhält 4 Gewichtsteile o-Phthalsäure.

### Beispiel 4

Eine Aufschlammung von 10 Gewichtsteilen Manganoxydhydrat wird einem Ansatz von 800 Gewichtsteilen Wasser und 125 Gewichtsteilen NaOH zugesetzt. In der Siedehitze wird Chlor durchgeleitet. Durch die heiße Aufschlammung werden 10,6 Gewichtsteile p-Xylol unter guter Verteilung zirkuliert.

Nach etwa 8½ Stunden ist die Oxydation beendet. Das Mangandioxyd wird abfiltriert und die Terephthalsäure ausgefällt. Man erhält 14 Gewichtsteile Terephthalsäure (84% der Theorie), Säurezahl 667.

### Beispiel 5

In einer Aufschlammung von 12 Gewichtsteilen Mangandioxyd in 800 Gewichtsteilen Wasser und 170 Gewichtsteilen NaOH werden in der Siedehitze nach und nach 13,4 Gewichtsteile Durol eingetragen. Gleichzeitig wird Chlor in feiner Verteilung in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Das aus dem Reaktionsgemisch abdestillierende Durol wird kontinuierlich im Kreislauf in das Reaktionsgemisch zurückgeführt. Nach 5 Stunden ist die Oxydation beendet. Das Mangandioxyd wird aus der alkalischen Lösung abfiltriert und das farblose Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Man erhält aus dem erkalteten, angesäuerten Filtrat 20 Gewichtsteile Pyromellitsäure, entsprechend 80% der Theorie, Säurezahl 880.

### Beispiel 6

In einen auf Siedetemperatur erhitzten Ansatz aus 1000 Gewichtsteilen Wasser, 150 Gewichtsteilen NaOH, 20 Gewichtsteilen Braunstein und 20 Gewichtsteilen  $\alpha$ -Methylnaphthalin wird während 5 Stunden Chlor in feiner Verteilung eingeleitet. Anschließend wird der Braunstein noch heiß abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Die beim Abkühlen sich abscheidende  $\alpha$ -Naphthoesäure wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 30% Methanol gereinigt. Man erhält 14 Gewichtsteile schwachgelblichgefärbte  $\alpha$ -Naphthoesäure.

### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung chlorfreier, aromatischer Carbonsäuren durch Oxydation aromatischer Alkylverbindungen in wäßriger Alkalilauge mit Chlor in Gegenwart eines Mangansalzes, dadurch gekennzeichnet, daß man das Mangansalz in einer Menge von mindestens 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die zu oxydierende Alkylverbindung, verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentschrift Nr. 960 275.